

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-213309

(43)Date of publication of application : 04.08.1992

(51)Int.Cl.

C08F210/16

(21)Application number : 03-045020

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 11.03.1991

(72)Inventor : TSUTSUI TOSHIYUKI

YOSHIJI TAKESHI

UEDA TAKASHI

(30)Priority

Priority number : 02123858

Priority date : 14.05.1990

Priority country : JP

## (54) ETHYLENE COPOLYMER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an ethylene copolymer having an excellent melt tension and a narrow compositional distribution and comprising specified structural units derived from ethylene and specified structural units derived from an  $\alpha$ -olefin.

CONSTITUTION: An ethylene copolymer comprising structural units derived from ethylene and structural units derived from 3-20C  $\alpha$ -olefin, wherein the density  $d$  of the ethylene copolymer is 0.86-0.95g/cm<sup>3</sup>, the MFR at 190° C under a load of 2.16kg is in the range of 0.001-50g/10min, the relationship:  $\log MT > 0.66 \log MFR + 0.6$  (wherein  $MT$  is the melt tension, and  $MFR$  is the melt flow rate) is satisfied, and the relationship:  $T < 400d - 250$  (wherein  $T$  is the temperature at the maximum peak in an exothermic curve as measured with a differential scanning calorimeter DSC, and  $d$  is the density). As compared with known ethylene copolymers, this copolymer has a narrower compositional distribution and a superior melt tension.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-213309

(43) 公開日 平成4年(1992)8月4日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 08 F 210/16識別記号  
M J M庁内整理番号  
9053-4 J

F J

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 14 項)

(21) 出願番号 特願平3-45020

(22) 出願日 平成3年(1991)3月11日

(31) 優先権主張番号 特願平2-123858

(32) 優先日 平2(1990)5月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005687

三井石油化学工業株式会社  
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

(72) 発明者 筒井俊之

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 吉次健

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 上田孝

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木俊一郎

(54) 【発明の名称】 エチレン系共重合体

(57) 【要約】

【構成】 (A) 密度 (d) が  $0.86 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$  であり、(B)  $190^\circ\text{C}$  における  $2.16 \text{ kg}$  荷重での MFR が  $0.001 \sim 50 \text{ g/10分}$  の範囲にあり、(C) 熔融強度 (MT) と MFR とが  $[\log MT] > -0.66 \log MFR + 0.6$  で示される関係を満たし、(D) 示差走査型熱量計 (DSC) により測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度 (T) と密度 (d) とが  $[T < 400d - 250]$  で示される関係を満たすことを特徴とするエチレン系共重合体。

【効果】 従来公知のエチレン系共重合体と比較して組成分布が狭く、かつ熔融強度に優れたエチレン系共重合体を得ることができる。

(2)

特開平4-213309

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンから導かれる構成単位 (a) および炭素数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位 (b) からなるエチレン系共重合体であって

(A) 前記エチレン系共重合体の密度 (d) が  $0.86 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$  であり、

(B)  $190^\circ\text{C}$  における  $2.16 \text{ kg}$  荷重での MFR が  $0.001 \sim 50 \text{ g/10分}$  の範囲にあり、

(C) 熔融張力 (MT) と MFR とが  $\log \text{MT} > -0.66 \log \text{MFR} + 0.6$

で示される関係を満たし、

(D) 示差走査型熱量計 (DSC) により測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度 (T) と密度 (d) とが

$T < 400d - 250$

で示される関係を満たすことを特徴とするエチレン系共重合体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、新規なエチレン系共重合体に関し、さらに詳しくは、従来公知のエチレン系共重合体と比較して組成分布が狭く、かつ熔融張力に優れた新規なエチレン系共重合体に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 エチレン系共重合体は、種々の成形方法により成形され、多方面の用途に供されている。これら成形方法や用途に応じて、エチレン系共重合体に要求される特性も異なってくる。例えばインフレーションフィルムを高速で成形しようとする場合、バブルのゆれ、あるいはちぎれがなく、安定して高速成形を行うためには、エチレン系共重合体として分子量の割には熔融張力の大きいものを選択しなければならない。同様の特性が中空成形におけるたれ下りあるいはちぎれを防止するために、あるいはTダイ成形における幅落ちを最少限に押えるために必要である。

【0003】 ところで高圧法低密度ポリエチレンは、チーグラ型触媒を用いて製造したエチレン系共重合体と比較して、熔融張力が大きくフィルムや中空容器などの用途に供せられている。しかし上記のような高圧法低密度ポリエチレンは、引張強度、引裂強度あるいは耐衝撃強度などの機械的強度に劣り、しかも耐熱性、耐ストレスクラック性なども劣っている。

【0004】 一方、チーグラ型触媒、特にチタン系触媒を用いて得られるエチレン重合体の熔融張力や膨比 (ダイスウエル比) を向上させて成形性の向上を図る方法が、特開昭56-90810号公報あるいは特開昭60-106806号公報などに提案されている。

【0005】 しかし一般にチタン系触媒で得られるエチレン系共重合体、特に低密度エチレン系共重合体では、組成分布が広く、フィルムなどの成形体はバツつきがある

2

などの問題点があった。

【0006】 このためもし熔融張力に優れ、かつ組成分布の狭いようなエチレン系共重合体が出現すれば、その工業的価値は極めて大きい。本発明者らは、アニオン化されたインデニル基またはその置換体から選ばれた2個の基が低級アルキレン基を介して結合した二座配位化合物と周期表IVb族の遷移金属のハロゲン化物との反応により得られる触媒成分と、有機アルミニウムオキシ化合物と、有機アルミニウム化合物と、担体との存在下にオレフィンを予備重合させることにより形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと炭素数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させれば、熔融張力に優れかつ組成分布の狭いエチレン系共重合体を得られることを見出して本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の目的】 本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、熔融張力に優れかつ組成分布の狭いようなエチレン系共重合体を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】 本発明に係るエチレン系共重合体は、エチレンから導かれる構成単位 (a) および炭素数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位 (b) からなるエチレン系共重合体であって

(A) 前記エチレン系共重合体の密度 (d) が  $0.86 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$  であり、

(B)  $190^\circ\text{C}$  における  $2.16 \text{ kg}$  荷重での MFR が  $0.001 \sim 50 \text{ g/10分}$  の範囲にあり、

(C) 熔融張力 (MT) と MFR とが  $\log \text{MT} > -0.66 \log \text{MFR} + 0.6$

で示される関係を満たし、

(D) 示差走査型熱量計 (DSC) により測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度 (T) と密度 (d) とが

$T < 400d - 250$

で示される関係を満たすことを特徴としている。

【0009】

【発明の具体的な説明】 以下、本発明に係るエチレン系共重合体について具体的に説明する。本発明に係るエチレン系共重合体は、エチレンと炭素数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。このエチレン系共重合体において、密度 (d) は  $0.86 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは  $0.87 \sim 0.94 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは  $0.88 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$  である。

【0010】 なお密度は、 $190^\circ\text{C}$  における  $2.16 \text{ kg}$  荷重での MFR 測定時に得られるストランドを  $120^\circ\text{C}$  で1時間熱処理し1時間かけて室温まで除冷したのち、密度勾配管で測定した。

【0011】 このようなエチレン系共重合体では、エチレンから導かれる構成単位 (a) は 55～99 重量%

(3)

特開平4-213309

3

好ましくは65~98重量%、より好ましくは70~96重量%の量で存在し、また炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位(b)は1~45重量%、好ましくは2~35重量%、より好ましくは4~30重量%の量で存在することが望ましい。

【0012】なお、共重合体の組成は、通常10mmφの試料管中で約200mgの共重合体を1mlのヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させた試料の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを、測定温度120℃、測定周波数25.05MHz、スペクトル幅1500Hz、パルス繰り返し時間4.2sec、パルス幅6μsecの測定条件下で測定して決定される。

【0013】本発明で用いられる炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが用いられる。

【0014】また本発明に係るエチレン系重合体は、MFRが0.001~50g/10分、好ましくは0.01~20g/10分の範囲であることが望ましい。なお、MFRはASTM D1238-65Tに従い190℃、2.16kg荷重の条件下に測定される。

【0015】さらに本発明に係るエチレン系重合体の熔融強度(MT)とMFRとは、

$$\log MT > -0.66 \log MFR + 0.6$$

好ましくは  $\log MT > -0.66 \log MFR + 0.7$  より好ましくは  $\log MT > -0.66 \log MFR + 0.8$  で示される関係を満たしている。

【0016】このように本発明に係るエチレン系重合体は、熔融強度(MT)に優れ、成形性が良好である。なお、熔融強度(MT)は、熔融させたポリマーを一定速度で延伸した時の応力を測定することにより決定される。すなわち、生成ポリマー粉体またはその粉体を一旦デカンに溶解後、デカンに対し5倍量以上のメタノール/アセトン(1/1)溶液中で析出させたポリマーを測定サンプルとし、東洋精機製作所製、MT測定機を用い、延伸温度190℃、押し出し速度10mm/分、巻取り速度10~20m/分、ノズル径2.09mmφ、ノズル長さ8mmの条件で行なった。熔融強度の測定時には、エチレン系共重合体に、あらかじめ銀錯安定剤としての2,6-ジ-1-ブチルパラクレゾールを0.1重量%配合した。

【0017】また、本発明に係るエチレン系共重合体では、示差走査熱量計(DSC)により測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度(T)と密度(d)とが、

4

$$T < 400d - 250$$

$$\text{好ましくは } T < 450d - 297$$

$$\text{より好ましくは } T < 500d - 344$$

$$\text{とくに好ましくは } T < 550d - 391$$

で示される関係を満たしている。

【0018】なお、DSCの測定は、パーキンエルマー社製DSC-7型装置を用いて行なった。吸熱曲線における最大ピーク位置の温度(T)は、試料約5mgをアルミパンに詰め10℃/分で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持したのち20℃/分で室温まで降温し、次いで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線より求められる。

【0019】また本発明に係るエチレン系共重合体は、23℃におけるn-デカン可溶成分量分率(W)と密度(d)とが、

$$\log W < -50d + 46.5$$

$$\text{好ましくは } \log W < -50d + 46.4$$

$$\text{より好ましくは } \log W < -50d + 46.3$$

で示される関係を満たしていることが望ましい。

【0020】このように温度(T)と密度(d)との関係そしてn-デカン可溶成分量分率(W)と密度(d)との関係から、本発明に係るエチレン系共重合体は組成分布が狭いと言える。

【0021】なお、n-デカン可溶成分量は以下のようにして求められる。共重合体のn-デカン可溶成分量(可溶成分量の少ないもの粗組成分布が狭い)の測定は、共重合体約3gをn-デカン450mlに加え、145℃で溶解後23℃まで冷却し、濾過によりn-デカン不溶部を除き、濾液よりn-デカン可溶部を回収することにより行なった。

【0022】上記のような特性を有する本発明に係るエチレン系共重合体は、

(i) アニオン化されたインデニル基またはその置換体から選ばれた2個の基が低級アルキレン基を介して結合した二座配位化合物と周期律表IVb族の遷移金属のハロゲン化合物との反応により得られる触媒成分、

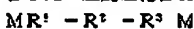
(ii) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(iii) 有機アルミニウム化合物、

(iv) 鋁体、

から形成される触媒の存在下に、エチレンと炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとを、得られる共重合体の密度が0.86~0.95g/cm<sup>3</sup>となるように共重合させることによって製造することができる。

【0023】本発明において使用される触媒成分(i)におけるアニオン化されたインデニル基またはその置換体から選ばれた2個の基が低級アルキレン基を介して結合した二座配位化合物(i-1)は、下記式



(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はインデニルアニオン、置換インデニルアニオンおよびその部分水素化物アニオンであり、R<sup>3</sup>と

(4)

特開平4-213309

5

R<sup>2</sup> は同一であっても異なってもよい。R<sup>2</sup> は低級アルキレン基であり、Mはアルカリ金属カチオンである)で表われ、具体的には、

エチレンビスインデニルジリチウム、エチレンビスインデニルジナトリウム、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジリチウム、エチレンビス(4-メチル-1-インデニル)ジリチウム、エチレンビス(5-メチル-1-インデニル)ジリチウム、エチレンビス(6-メチル-1-インデニル)ジリチウム、エチレンビス(7-メチル-1-インデニル)ジリチウムなどを例示できる。

【0024】同族IVb族の遷移金属のハロゲン化合物(1-2)としては、具体的には、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウム、四塩化チタニウム、四臭化チタニウムなどを例示できる。

【0025】本発明に係る触媒成分(i)は、上記のような二座配位化合物と、遷移金属のハロゲン化合物とを、エーテル、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、二塩化メチレンなどの有機溶媒中で混合接触することにより得られる。この際、二座配位化合物(i-1)と遷移金属のハロゲン化合物(i-2)との混合モル比(MR<sup>1</sup>-R<sup>2</sup>-R<sup>3</sup> M/遷移金属)は0.5~2、好ましくは0.75~1.25の範囲であり、遷移金属の濃度は、通常0.03~0.5モル/リットル、好ましくは0.05~0.3モル/リットルの範囲であることが望ましい。

【0026】次に、有機アルミニウムオキシ化合物(i)について説明する。有機アルミニウムオキシ化合物(ii)は、従来公知のアルミノオキシサンであってもよく、また本発明者らによって見出されたベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0027】上記のようなアルミノオキシサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水や氷や水蒸気を作用させて炭化水素の溶液として回収する方法。

【0028】なお、このアルミノオキシサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノオキシサンの溶液から溶媒あるいは水反応有機アルミニウム化合物を留留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

【0029】アルミノオキシサンの溶液を製造する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的に

6

は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0030】これらのうち、トリアルキルアルミニウムが特に好ましい。また、この有機アルミニウム化合物として、一般式



(x, y, zは正の数であり、z≧2xである)で表わされるイソブチルアルミニウムを用いることもできる。

【0031】上記のような有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。アルミノオキシサンの溶液に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、デカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化合物とりわけ、塩素化合物、臭素化合物などの炭化水素溶液が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素が好ましい。

【0032】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性あるいは懸濁性である。

【0033】このような有機アルミニウムオキシ化合物のベンゼンに対する溶解性は、100ミリグラム原子のA1に相当する該有機アルミニウムオキシ化合物を10

(5)

特開平4-213309

7

0 ml のベンゼンに懸濁した後、攪拌下60℃で8時間反応した後、ジャケット付G-5ガラス製フィルターを用い、60℃で熱時濾過を行ない、フィルター上に分離された固体部を60℃のベンゼン50 mlを用いて4回洗浄した後の全濾液中に存在するAl原子の存在量(xミリモル)を測定することにより求められる(x%)、

【0034】また上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を赤外分光法(IR)によって解析すると、1220 cm<sup>-1</sup>付近における吸光度(D<sub>1220</sub>)と、1260 cm<sup>-1</sup>付近における吸光度(D<sub>1260</sub>)との比(D<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>)は、0.09以下、好ましくは0.08以下、特に好ましくは0.04~0.07の範囲にあることが望ましい。

【0035】なお有機アルミニウムオキシ化合物の赤外分光分析は、以下のようにして行なう。まず窒素ポックス中で、有機アルミニウムオキシ化合物とメシオールとを、めのう乳鉢中で磨砕しペースト状にする。

【0036】次にペースト状となった試料を、KBr板に挟み、窒素雰囲気下で日本分光社製IR-810によってIRスペクトルを測定する。本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物のIRスペクトルを図2に示す。

【0037】このようにして得られたIRスペクトルから、D<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>を求めるが、このD<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>値は以下のようにして求める。

(イ) 1280 cm<sup>-1</sup>付近と1240 cm<sup>-1</sup>付近の極大点を結び、これをベースラインL<sub>1</sub>とする。

(ロ) 1260 cm<sup>-1</sup>付近の吸収極小点の透過率(T%)と、この極小点から波数軸(横軸)に対して垂線を引き、この垂線とベースラインL<sub>1</sub>との交点の透過率(T<sub>0</sub>%)を読み取り、1260 cm<sup>-1</sup>付近の吸光度(D<sub>1260</sub>=log T/T<sub>0</sub>)を計算する。

(ハ) 同様に1280 cm<sup>-1</sup>付近と1180 cm<sup>-1</sup>付近の極大点を結び、これをベースラインL<sub>2</sub>とする。

(ニ) 1220 cm<sup>-1</sup>付近の吸収極小点の透過率(T'%)と、この極小点から波数軸(横軸)に対して垂線を引き、この垂線とベースラインL<sub>2</sub>との交点の透過率(T<sub>0</sub>'%)を読み取り、1220 cm<sup>-1</sup>付近の吸光度(D<sub>1220</sub>=log T<sub>0</sub>'/T')を計算する。

(ホ) これらの値からD<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>を計算する。

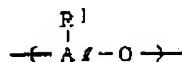
【0038】なお従来公知のベンゼン可溶性の有機アルミニウムオキシ化合物のIRスペクトルを図3に示す。この図3からもわかるように、ベンゼン可溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、D<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>値が、ほぼ0.10~0.13の間にあり、本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のベンゼン可溶性の有機アルミニウムオキシ化合物とD<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>値で明らかに相違している。

【0039】上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、下記式

8

【0040】

【化1】

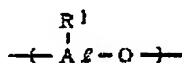


【0041】(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~12の炭化水素基である。)で表されるアルキルオキシアルミニウム単位を有すると推定される。上記のアルキルオキシアルミニウム単位において、R<sup>1</sup>は、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などである。これらの中でメチル基、エチル基が好ましく、とくにメチル基が好ましい。

【0042】このベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、下記式

【0043】

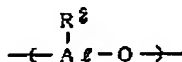
【化2】



【0044】(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~12の炭化水素基である。)で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位【I】の他に、下記式

【0045】

【化3】



【0046】(式中、R<sup>2</sup>は、炭素数1~12の炭化水素基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~20のアリーロキシ基、水酸基、ハロゲンまたは水素である。またR<sup>2</sup>およびアルキルオキシアルミニウム単位【I】中のR<sup>1</sup>は互いに異なる基を表わす。)で表されるオキシアルミニウム単位【II】を含有してよい。その場合には、アルキルオキシアルミニウム単位【I】を30モル%以上、好ましくは50モル%以上、特に好ましくは70モル%以上の割合で含むアルキルオキシアルミニウム単位を有する有機アルミニウムオキシ化合物が好ましい。

【0047】次に上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物の製造方法について具体的に説明する。このベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、アルミノオキシサンの溶液と、水または活性水素含有化合物とを接触させることにより得られる。

【0048】活性水素含有化合物としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールなどのアルコール類；

エチレングリコール、ヒドロキノン等のジオール類；

50 酢酸、プロピオン酸などの有機酸類等が用いられる。

(6)

特開平4-213309

9

【0049】このうちアルコール類、ジオール類が好ましく、アルコール類が特に好ましい。

アルミノオキシサンの溶液と接触させる水または活性水素含有化合物は、ベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの炭化水素溶液、テトラヒドロフランなどのエーテル溶液、トリエチルアミンなどのアミン溶液などに溶解あるいは分散させて、あるいは、蒸気または固体の状態で用いることができる。また水として、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸ニッケル、硫酸鉄、塩化第1セリウムなどの塩の結晶水あるいはシリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの無機化合物またはポリマーなどに吸着した吸着水などを用いることもできる。

【0050】アルミノオキシサンの溶液と、水または活性水素含有化合物との接触反応は、通常溶液、たとえば炭化水素溶液中で行なわれる。この際用いられる溶液としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；

ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；

シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；

ガソリン、灯油、軽油などの石油留分等の炭化水素溶液あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化合物とりわけ、塩素化合物、臭素化合物などのハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。

【0051】これらの媒体のうちでは、芳香族炭化水素が特に好ましい。該接触反応に用いられる水または活性水素含有化合物は、アルミノオキシサンの溶液中のAl原子に対して0.1～5モル、好ましくは0.2～3モルの量で用いられる。反応系内の濃度は、アルミニウム原子に換算して、通常 $1 \times 10^{-3}$ ～5グラム原子/リットル、好ましくは $1 \times 10^{-3}$ ～3グラム原子/リットルの範囲であることが望ましく、また反応系内の水の濃度は、通常 $2 \times 10^{-4}$ ～5モル/リットル、好ましくは $2 \times 10^{-4}$ ～3モル/リットルの濃度であることが望ましい。

【0052】アルミノオキシサンの溶液と、水または活性水素含有化合物とを接触させる方法として、具体的には下記のような方法が挙げられる。

(1) アルミノオキシサンの溶液と、水または活性水素含有化合物を含有した炭化水素溶液とを接触させる方法。

(2) アルミノオキシサンの溶液に、水または活性水素含有化合物の蒸気を吹込むなどして、アルミノオキシサンと蒸気とを接触させる方法。

(3) アルミノオキシサンの溶液と、水または水あるいは活性水素含有化合物を直接接触させる方法。

(4) アルミノオキシサンの溶液と、吸着水含有化合物ま

10

たは結晶水含有化合物の炭化水素溶液、あるいは活性水素含有化合物が吸着された化合物の炭化水素溶液とを混合して、アルミノオキシサンと吸着水または結晶水とを接触させる方法。

【0053】なお、上記のようなアルミノオキシサンの溶液は、アルミノオキシサンと水または活性水素含有化合物との反応に影響を及ぼさない限り、他の成分を含んでいてもよい。

【0054】アルミノオキシサンの溶液と、水または活性水素含有化合物との接触反応は、通常-50～150℃、好ましくは0～120℃、より好ましくは20～100℃の温度で行なわれる。また反応時間は、反応温度によっても大きく変わるが、通常0.5～300時間、好ましくは1～150時間程度である。

【0055】またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、上記のような有機アルミニウムと水とを接触させることによって直接得ることもできる。この場合には、水は、反応系内に溶解している有機アルミニウム原子が全有機アルミニウム原子に対して20%以下となるような量で用いられる。

【0056】有機アルミニウム化合物と接触させる水は、ベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの炭化水素溶液、テトラヒドロフランなどのエーテル溶液、トリエチルアミンなどのアミン溶液などに溶解または分散させて、あるいは水蒸気または水の状態で用いることができる。また水として、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸ニッケル、硫酸鉄、塩化第1セリウムなどの塩の結晶水あるいはシリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの無機化合物あるいはポリマーなどに吸着した吸着水などを用いることもできる。

【0057】有機アルミニウム化合物と水との接触反応は、通常、炭化水素溶液中で行なわれる。この際用いられる炭化水素溶液としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；

ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；

シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；

ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化合物、とりわけ塩素化合物、臭素化合物などの炭化水素溶液が挙げられる。その他、エチルエーテルテトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの媒体のうち、芳香族炭化水素が特に好ましい。

【0058】反応系内の有機アルミニウム化合物の濃度は、アルミニウム原子に換算して通常 $1 \times 10^{-4}$ ～8グラム原子/リットル、好ましくは $1 \times 10^{-3}$ ～3グラム原子/リットルの範囲であることが望ましく、また反応

(7)

特開平4-213309

11

系内の水の濃度は、通常  $1 \times 10^{-3} \sim 5$  モル/リットル、好ましくは  $1 \times 10^{-2} \sim 3$  モル/リットルの濃度であることが望ましい。この際、反応系内に溶解している有機アルミニウム原子が、全有機アルミニウム原子に対して20%以下、好ましくは10%以下、より好ましくは0~5%であることが望ましい。

【0059】有機アルミニウム化合物と水とを接触させる方法として、具体的には下記のような方法が挙げられる。

(1) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と水とを含有した炭化水素溶液とを接触させる方法。

(2) 有機アルミニウムの炭化水素溶液に、水蒸気を吹込むなどして、有機アルミニウムと水蒸気とを接触させる方法。

(3) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と、吸着水含有化合物または結晶水含有化合物の炭化水素懸濁液とを混合して、有機アルミニウムと吸着水または結晶水とを接触させる方法。

(4) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と水とを接触させる方法。

【0060】なお、上記のような有機アルミニウムの炭化水素溶液は、有機アルミニウムと水との反応に悪影響を及ぼさない限り、他の成分を含んでいてもよい。有機アルミニウム化合物と水との接触反応は、通常  $-100 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $-70 \sim 100^\circ\text{C}$ 、より好ましくは  $-50 \sim 80^\circ\text{C}$  の温度で行なわれる。また反応時間は、反応温度によっても大きく変わるが、通常1~200時間、好ましくは2~100時間程度である。

【0061】次に、本発明で用いられる有機アルミニウム化合物 (II) について説明する。有機アルミニウム化合物 (II) としては、たとえば下記式、



(式中、 $R^0$  は炭素数1~12の炭化水素基であり、 $X$  はハロゲンまたは水素であり、 $n$  は1~3である) で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

【0062】上記式において、 $R^0$  は炭素数1~12の炭化水素基たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0063】このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下のような化合物が用いられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；

イソブレンアルミニウムなどのアルケニルアルミニウ

12

ム；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド。

【0064】また有機アルミニウム化合物として、下記式、



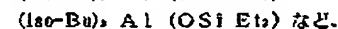
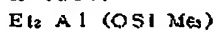
(式中、 $R^0$  は上記と同様であり、 $Y$  は  $-\text{OR}^1$  基、 $-\text{OSiR}^2$  基、 $-\text{OAlR}^2$  基、 $-\text{NR}^3$  基、 $-\text{SiR}^4$  基または  $-\text{N}(\text{R}^5) \text{ Al } \text{R}^6$  基であり、 $n$  は1~2であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 $R^5$  は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 $R^6$  および  $R^7$  はメチル基、エチル基などである。) で表される化合物を用いることもできる。

【0065】このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

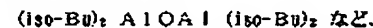
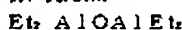
(1)  $R^0 \text{ Al } (\text{OR}^1)_n$  で表される化合物、例えば、

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、

(2)  $R^0 \text{ Al } (\text{OSiR}^2)_n$  で表される化合物、例えば、



(3)  $R^0 \text{ Al } (\text{OAlR}^2)_n$  で表される化合物、例えば、



(4)  $R^0 \text{ Al } (\text{NR}^3)_n$  で表される化合物、例えば、





(8)

特開平4-213309

13

 $\text{Me}_2\text{AlNHEt}$  $\text{Et}_2\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2$  $(\text{iso-Bu})_2\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2$  など、(5)  $\text{R}^6\text{Al}(\text{SiR}^{13})_2$  で表される化合物\*(6)  $\text{R}^6\text{Al}(\text{NAR}^{12})_2$  で表される化合物、例えば

など。

\*物、例えば、

 $(\text{iso-Bu})_2\text{AlSiMe}_3$  など、

[0066]

[化4]

14

[0067] 上記のような有機アルミニウム化合物として、下記式、

$$\text{R}^6\text{Al}, \text{R}^6\text{Al}(\text{OR}^7)_2, \text{R}^6\text{Al}(\text{OR}^7)_3$$

で表わされる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げる事ができ、特に  $\text{R}^6$  がイソアルキル基であり、 $n=2$  のものが好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2 種以上混合して用いることもできる。

[0068] 本発明で用いられる触媒成分 (iv) の担体は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が  $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $20 \sim 200 \mu\text{m}$  の顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$  等またはこれらの混合物、たとえば  $\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}$  等を例示することができる。これらの中で  $\text{SiO}_2$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなる担体から選ばれた少なくとも 1 種の成分を主成分として含有する担体が好ましい。

[0069] なお、上記無機酸化物には少量の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  等の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

[0070] 該多孔無機担体はその種類および製法により性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、比表面積が  $50 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $100 \sim 700 \text{m}^2/\text{g}$  であり、細孔容積が  $0.3 \sim 2.5 \text{cm}^3/\text{g}$  であることが望ましい。該担体は、必要に応じて  $150 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $200 \sim 800^\circ\text{C}$  で焼成して用いられる。

[0071] さらに、本発明に用いることのできる担体としては、粒径が  $10 \sim 300 \mu\text{m}$  である有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブ

テン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数  $2 \sim 14$  の  $\alpha$ -オレフィンを中心成分とする (共) 重合体あるいはビニルシクロヘキサン、ステレンを中心成分とする重合体もしくは共重合体を例示することができる。

[0072] 本発明では、エチレン系共重合体を製造するに際して、上記のような触媒成分 (i) (ii) (iii) および (iv) にオレフィンを予備重合することによって形成される触媒が用いられることが望ましい。

[0073] 予備重合に先立って、予備触媒成分 (iv) の担体上に触媒成分 (i) または触媒成分 (i) と (ii) または触媒成分 (i)、(ii) および (iii) を保持しておいてもよいし、各触媒成分を任意に接触混合するだけで予備重合に供してもよい。この際、互いに結合していないシクロアルカジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物 (vi) を触媒成分 (i) と併用して用いると粒子形状に優れた球状オレフィン共重合体を製造することができる。

[0074] 必要に応じて、本発明で用いられる互いに結合していないシクロアルカジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物 (vi) として、具体的には、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (イソペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

[0075] また、触媒成分 (i) と遷移金属化合物 (vi) の使用割合は、成分 (i) と成分 (vi) との合計量を  $100 \text{mol}\%$  とした場合に、成分 (vi) は  $0 \sim 50 \text{mol}\%$ 、好ましくは  $5 \sim 40 \text{mol}\%$ 、より好ましくは  $10 \sim 30 \text{mol}\%$  の量である。

[0076] 予備重合に際しては、オレフィン重合体 (v) は、担体  $1 \text{g}$  当たり  $0.05 \sim 100 \text{g}$ 、好ましくは  $0.1 \sim 50 \text{g}$ 、より好ましくは  $0.2 \sim 30 \text{g}$  の量で予備重合されることが望ましい。

[0077] オレフィンとしては、エチレンおよび炭素数が  $3 \sim 20$  の  $\alpha$ -オレフィン、たとえばプロピレン、1

(9)

特開平4-213309

15

ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセンなどを例示することができる。これらの中でエチレンが好ましい。

【0078】予備重合は、無溶媒下または不活性炭化水素媒体中で行なわれる。予備重合するに際しては、担体1gに対して有機アルミニウム化合物は0.2~20ミリモル、好ましくは0.5~10ミリモルの量で用いられ、有機アルミニウムオキシ化合物はアルミニウム原子として1~50ミリグラム原子、好ましくは2~20ミリグラム原子の量で用いられ、触媒成分(1)は遷移金属原子として0.02~2ミリグラム原子、好ましくは0.05~1ミリグラム原子の量で用いられることが望ましい。

【0079】また、有機アルミニウム化合物としてのアルミニウム原子A1 (ii)と有機アルミニウムオキシ化合物としてのアルミニウム原子A1 (ii)とのモル比[A1 (ii)/A1 (ii)]は、通常0.02~3、好ましくは0.05~1.5であり、有機アルミニウムオキシ化合物としてのアルミニウム原子A1 (ii)と触媒成分(1)の遷移金属原子(M)とのモル比[A1 (ii)/M]は通常5~250、好ましくは10~150の範囲であることが望ましい。また不活性炭化水素媒体中で実施する際の触媒成分(1)としての遷移金属原子の濃度は、通常0.1~10ミリグラム原子/リットル、好ましくは0.5~5ミリグラム原子/リットルの範囲であることが望ましい。

【0080】予備重合温度は-20℃~70℃、好ましくは-10℃~60℃、より好ましくは0℃~50℃の範囲である。予備重合は、回分式あるいは連続式のいずれで行なってもよく、また減圧、常圧あるいは加圧下いずれでも行うことができる。予備重合においては、水素などの分子量調節剤を共存させてもよいが、少なくとも136℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]が0.2dl/g以上、好ましくは0.5~10dl/gであるような予備重合体を製造することができる量に抑えることが望ましい。

【0081】このようにして得られた予備重合触媒には、担体1g当り触媒成分(1)としての遷移金属原子は0.1~50ミリグラム、好ましくは0.3~30ミリグラム、より好ましくは0.5~20ミリグラムの量で担持され、また触媒成分(1)としての遷移金属原子(M)に対する触媒成分(ii)および(iii)に由来するアルミニウム原子のモル比(A1/M)は、5~200、好ましくは10~150、より好ましくは15~100の範囲であることが望ましい。

【0082】本発明に係るエチレン系共重合体は、前記のような触媒の存在下に、エチレンおよび炭素数が3ないし20であるα-オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテ

16

ン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンを共重合することによって得られる。

【0083】本発明において、オレフィンの重合は通常、気相であるいは液相、たとえばスラリー状で行われる。スラリー重合においては、不活性炭化水素を溶媒としてもよいし、オレフィン自体を溶媒とすることもできる。

【0084】炭化水素媒体として具体的には、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などが挙げられる。これら炭化水素媒体のうち脂肪族系炭化水素、脂環族系炭化水素、石油留分などが好ましい。

【0085】本発明において、スラリー重合法を実施する際には、重合温度は、通常-50~100℃、好ましくは0~90℃の範囲である。本発明において、気相重合法を実施する際には、重合温度は、通常0~120℃、好ましくは20~100℃の範囲である。

【0086】本発明においてスラリー重合法または気相重合法で実施する際には、遷移金属化合物は、重合反応系内の該遷移金属原子の濃度として、通常 $10^{-3}$ ~ $10^{-2}$ グラム原子/リットル、好ましくは $10^{-3}$ ~ $10^{-2}$ グラム原子/リットルの量で用いられることが望ましい。

【0087】また、本重合に際して触媒成分(ii)および(iii)で用いたものと同様のアルミニウムオキシ化合物またはアルミニウム化合物を添加してもよい。この際、アルミニウム化合物と遷移金属原子(M)の原子比(A1/M)は、5~300、好ましくは10~200、より好ましくは15~150の範囲である。

【0088】重合圧力は、通常常圧ないし100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは2~50kg/cm<sup>2</sup>の加圧条件下であり、重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方式においても行うことができる。

【0089】さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0090】

【実施例】以下本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0091】

【実施例1】

【触媒成分(1)の調製】

窒素置換した400mlのガラス製フラスコにビス(インデニル)エタン20gとTHF200mlとを装入し、撹拌しながら-80℃まで冷却した。これにn-BuLi(1.6M溶液)100mlを50分にわたり滴下し、引き続き-50℃で1時間撹拌した後、室温まで自

(10)

特開平4-213309

17

然昇温することによりビス（インデニル）エタンをアニオン化した。さらにTHF 100mlを加え均一液とした。

【0092】窒素置換した別の1リットルのガラス製フラスコに、THF 250mlを装入し-50℃に冷却した後、四塩化ジルコニウム16.64gを徐々に添加した。その後、60℃まで昇温して1時間攪拌した。これに上記のようにしてアニオン化した配位子を滴下し、60℃で3時間攪拌した後、ガラスフィルターで濾過した。濾液を室温で最初の1/5程度の容量まで濃縮したところ、固体が析出した。この析出固体をガラスフィルターで濾過した後、ヘキサン/エーテル（1/1）混合溶媒で洗浄し、減圧乾燥することにより触媒成分（1）を得た。

#### 【触媒成分（ii）の調製】

十分に窒素置換した400mlのフラスコに、Al： $(\text{SO}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  37gとトルエン125mlとを装入し、0℃に冷却した後、トルエン125mlで希釈したトリメチルアルミニウム500ミリモルを滴下した。次に40℃まで昇温し、その温度で48時間反応を続けた。反応終了後、濾過により固液分離を行い、さらに濾液よりトルエンを除去したところ、白色固体の触媒成分（ii）9.1gが得られた。なお、予備重合触媒の調製にはトルエンに再溶解して用いた。

#### 【予備重合触媒の調製】

十分に窒素置換した400mlのフラスコに、シリカ（富士デヴィソンF-48）を700℃で6時間焼成したもの1.29gとトルエン20mlとを加え懸濁状にした。そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液（Al：1モル/リットル）4.51mlを加え室温で30分間攪拌した。引き続き上記で調製した触媒成分（ii）のトルエン溶液（Al：0.95モル/リットル）7.91mlを添加し、さらに室温で30分間攪拌した。次いで、上記で調製した触媒成分（1）のトルエン溶液（Zr：0.00298モル/リットル）72mlを加え、10分間攪拌した。さらにデカン52mlを加え、それにエチレンガス（常圧）を連続的に導入しながら30℃で4時間予備重合を行った。

【0093】予備重合終了後、デカンテーションにより溶媒を除去し、ヘキサン200mlで熱洗浄（60℃）を3回、さらにヘキサン200mlで洗浄（室温）を3回行った。この操作によりシリカ1gに対してZrを8.5ミリグラム、Alを160ミリグラムおよびポリエチレンを15g含有する予備重合触媒が得られた。

#### 【重合】

十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブに塩化ナトリウム（和光純薬特級）150gを装入し、90℃で1時間減圧乾燥した。その後エチレンと1-ブテンとの混合ガス（1-ブテン含量6.3モル%）の導入により常圧に戻し系内を70℃とした。

18

【0094】次に、上記のようにして調製した予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.0075ミリグラム原子の量で、またトリイソブチルアルミニウムを1.13ミリモルの量で混合して、オートクレーブへ添加した。

【0095】その後、水素50Nm1を導入し、さらに上記エチレンと1-ブテンとの混合ガスを導入し、全圧を4kg/cm<sup>2</sup>-Gとして重合を開始した。系内温度は直ちに80℃に上昇した。その後、混合ガスのみを供給し、全圧を4kg/cm<sup>2</sup>-Gに保ち、80℃で1時間重合を行った。

【0096】重合終了後、水洗により塩化ナトリウムを除き、残ったポリマーをメタノールで洗浄した後、80℃で1晩減圧乾燥した。その結果1-ブテン含量が9.1重量%であり、190℃で2.16kg荷重下に測定したMFRが2.30g/10分であり、密度が0.915g/cm<sup>3</sup>であり、DSCで測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が94℃であり、23℃でのデカン可溶成分量が2.8重量%であり、溶解熱力（MT）が5.3gであり、嵩比重が0.31g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ブテン共重合体116gを得た。

#### 【0097】

#### 【実施例2】

#### 【予備重合触媒の調製】

実施例1と同様のシリカ1.30gにデカン20mlを加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液（Al：1モル/リットル）3.24mlを加え室温で30分間攪拌した。

【0098】次いで、この懸濁液中に実施例1と同様に合成した有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン溶液（Al：0.95モル/リットル）17.1mlを添加し、さらに室温で30分間攪拌した。

【0099】しかる後、この懸濁液中にビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロロドのトルエン溶液（Zr：0.0417モル/リットル）1.03mlを加え、15分間攪拌した後、さらにデカン50mlを加えエチレンガス（常圧）を連続的に導入し30℃で2時間予備重合を行った。その後実施例1で調製したZr濃度が0.00172モル/リットルである触媒成分（1）としてのトルエン溶液100.5mlを添加して、さらに予備重合を30℃で4時間続けた。その後の操作は実施例1と同様に行い、シリカ1gに対してジルコニウムを9.3ミリグラム、アルミニウムを190ミリグラムおよびポリエチレンを20g含有する予備重合触媒を得た。

#### 【重合】

実施例1の重合において、1-ブテン含量3.6モル%の混合ガスを用い、水素添加量を10Nm1とし、上記で得られた予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.005ミリグラム原子の量で、トリイソブチルアルミニウ

(11)

特開平4-213309

19

ムを0.75ミリモルの量で用い、70℃で2時間重合した以外は同様に行い、1-ブテン含量が6.7重量%であり、MFRが0.48g/10分であり、密度が0.922g/cm<sup>3</sup>であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が103℃であり、デカン可溶成分量が0.25重量%であり、溶融強力が11gであり、嵩比重が0.35g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ブテン共重合体88gを得た。

【0100】図1に、得られたエチレン・1-ブテン共重合体のDSC（指差走査型熱量計）で測定した吸熱曲線を示す。

【0101】

【実施例3】

【予備重合触媒の調製】

実施例1と同様のシリカ3.0gにデカン30mlを加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液（Al：1モル/リットル）7.45mlを加え室温で25分間攪拌した。

【0102】次いで、この懸濁液中に実施例1と同様にして合成した有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン溶液（Al：0.95モル/リットル）39.4mlを添加し、さらに室温で25分間攪拌した。

【0103】しかる後、この懸濁液中にビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液（Zr：0.0465モル/リットル）2.14mlを加え、10分間攪拌した後、さらに、デカン100mlを加えエチレンガス（常圧）を連続的に導入し25℃で2.5時間予備重合を行った。

【0104】その後、実施例1で調製したZr濃度が0.00240モル/リットルである触媒成分（1）としてのトルエン溶液166.4mlを添加してさらに予備重合を30℃で5時間続けた。その後の操作は実施例1と同様に行い、シリカ1gに対してジルコニウムを8.2ミリグラム、アルミニウムを160ミリグラムおよびポリエチレンを20g含有する予備重合触媒を得た。

【重合】

実施例1の重合において、水素添加量を30Nm1とし、上記予備重合触媒を用いた以外は実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が10.1重量%であり、MFRが1.78g/10分であり、密度が0.912g/cm<sup>3</sup>であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が9.4℃であり、デカン可溶成分量が3.1重量%であり、溶融強力が5.3gであり、嵩比重が0.36g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ブテン共重合体149gを得た。

【0105】

【実施例4】

【予備重合触媒の調製】

実施例1と同様のシリカ1.49gにデカン25mlを

20

加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液（Al：1モル/リットル）3.72mlを加え室温で45分間攪拌した。

【0106】次いで、この懸濁液中に実施例1と同様にして合成した有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン溶液（Al：0.95モル/リットル）19.6mlを添加し、さらに室温で45分間攪拌した。

【0107】しかる後、この懸濁液中にビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液（Zr：0.0465モル/リットル）2.13mlを加え、10分間攪拌した後、さらに、デカン75mlを加えエチレンガス（常圧）を連続的に導入し30℃で1.5時間予備重合を行った。

【0108】その後、実施例1で調製したZr濃度が0.00287モル/リットルである触媒成分（1）としてのトルエン溶液51.9mlを添加してさらに予備重合を30℃で4時間続けた。その後の操作は実施例1と同様に行なったところ、シリカ1gに対してジルコニウムを10.5ミリグラム、アルミニウムを190ミリグラムおよびポリエチレンを17g含有する予備重合触媒を得た。

【重合】

実施例1の重合において、1-ブテン含量4.4モル%の混合ガスを用い、水素添加量を30Nm1とし、上記予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.005ミリグラム原子の量で、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモルの量で用いた以外は実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が6.5重量%であり、MFRが3.1g/10分であり、密度が0.922g/cm<sup>3</sup>であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が115℃であり、デカン可溶成分量が0.32重量%であり、溶融強力が4.9gであり、嵩比重が0.36g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ブテン共重合体48gを得た。

【0109】

【実施例5】

【重合】

実施例1の重合において、1-ブテン含量3.6モル%の混合ガスを用い、水素添加量を30Nm1とし、ジルコニウムを0.005ミリグラム原子の量で、トリイソブチルアルミニウムを0.75ミリモルの量で用い、70℃で1時間重合した以外は実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が7.4重量%であり、MFRが0.075g/10分であり、密度が0.920g/cm<sup>3</sup>であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が103℃であり、デカン可溶成分量が0.18重量%であり、溶融強力が4.2gであり、嵩比重が0.24g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ブテン共重合体95gを得た。

【0110】

21

## 【実施例6】

## 【予備重合触媒の調製】

充分に窒素置換した8リットルのフラスコに、シリカ（富士デヴィソン社製16-20643）を700℃で6時間焼成したもの55.4gとデカン1リットルとを加え懸濁状にした。そこへデカン50mlで希釈したヘトリイソプテルアルミニウム46ミリモルを加え室温で10分間攪拌した。

【0111】引き続き触媒成分(II)（SCHEERINGS社製）のトルエン溶液（Al：1.65モル/リットル）140mlを添加し、さらに室温で10分間攪拌した。次いで、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液（Zr：0.05モル/リットル）36.9mlを加え、15分間攪拌した。その後エチレンガス（常圧）を連続的に導入しながら30℃で3.5時間予備重合を行った。

【0112】しかる後、デカン2リットルを追加し、さらに触媒成分(II)27.9ml、実施例1で調製した触媒成分(I)（Zr：0.00264モル/リットル）2.79リットルおよび50mlのデカンで希釈したトリブチルアルミニウム23.4mlを順次添加して、さらに予備重合を30℃で4時間続けた。

【0113】予備重合終了後、デカンテーションにより溶液を除去し、ヘキサン5リットルで洗浄（60℃）を3回、さらにヘキサン5リットルで洗浄（室温）を3回行った。この操作によりシリカ1gに対してZrを11ミリグラム、Alを190ミリグラムおよびポリエチレンを16g含有する予備重合触媒が得られた。

## 【重合】

連続式流動床気相重合装置を用い全圧20kg/cm<sup>2</sup>-G、重合温度80℃でエチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。上記で調製した予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.1ミリモル/h、トリブチルアルミニウムを15ミリモル/hの割合で連続的に供給し重合の間に一定のガス組成を維持するためにエチレン、1-ヘキセン、酸素、窒素を連続的に供給した（ガス組成：1-ヘキセン/エチレン=0.015、H<sub>2</sub>/エチレン=6.3×10<sup>-4</sup>）。ポリマー収量は6.0kg/hであった。

【0114】このようにして得られたポリマーでは1-ヘキセン含量が10.7重量%であり、MFRが1.60g/10分であり、密度が0.922g/cm<sup>3</sup>であり、DSCで測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が112.1℃であり、23℃でのデカン可溶成分量が0.53重量%であり、熔融張力（MT）が6.6gであり、嵩比重が0.38g/cm<sup>3</sup>であった。

## 【0115】

## 【比較例1】

## 【予備重合触媒の調製】

実施例1と同様のシリカ3.14gにデカン25mlを加え懸濁状にし、そこへトリイソプテルアルミニウムの

(12)

特開平4-213309

22

デカン溶液（Al：1モル/リットル）13.1mlを加え室温で45分間攪拌した。

【0116】次いで、この懸濁液中に実施例1と同様に合成した有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン溶液（Al：1.79モル/リットル）36.5mlを添加し、さらに室温で20分間攪拌した。

【0117】しかる後、この懸濁液中にビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液（Zr：0.0480モル/リットル）10.9mlを加え、30分間攪拌した後、さらに、デカン100mlを加えエチレンガス（常圧）を連続的に導入し30℃で4.5時間予備重合を行った。その後実施例1と同様の洗浄操作を行い、シリカ1gに対してジルコニウムを7.6ミリグラム、アルミニウムを190ミリグラムおよびポリエチレンを9.7g含有する予備重合触媒を得た。

## 【重合】

実施例1の重合において、1-ブテン含量6.1モル%の混合ガスを用い、かつ上記で得られた予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.015ミリグラム原子、トリイソプテルアルミニウムを0.75ミリモル用い、全圧8kg/cm<sup>2</sup>-Gの下85℃で1時間重合した以外は、実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が7.2重量%であり、MFRが1.29g/10分であり、密度が0.920g/cm<sup>3</sup>であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が114℃であり、デカン可溶成分量が1.1重量%であり、熔融張力が1.9gであり、嵩比重が0.37g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ブテン共重合体137gを得た。

## 【0118】

## 【比較例2】

## 【予備重合触媒の調製】

比較例1においてビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドの代わりにビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液（Zr：0.04モル/リットル）13.1mlを用いた以外は比較例1と同様に行い、シリカ1gに対してジルコニウムを8.7ミリグラム、アルミニウムを290ミリグラムおよびポリエチレンを7.7g含有する予備重合触媒を得た。

## 【重合】

実施例1の重合において、1-ブテン含量6.7モル%の混合ガスを用い、かつ上記で得られた予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.01ミリグラム原子、トリイソプテルアルミニウムを0.25ミリモル用い、全圧8kg/cm<sup>2</sup>-Gの下85℃で1時間重合した以外は、実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が6.9重量%であり、MFRが2.63g/10分であり、密度が0.922g/cm<sup>3</sup>であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が114℃であり、デカン可

23

溶成分量が1.5重量%であり、溶解度が1.3 gであり、炭比重が0.38 g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ブテン共重合体75 gを得た。

【0119】

【比較例3】

【予備重合触媒の調製】

実施例1と同様のシリカ1.05 gにデカン20 mlを400 mlのガラス製フラスコに入れて懸濁状にした。この懸濁液中にトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液 (A1:1モル/リットル) 2.62 mlを加え室温で30分間撹拌した。

【0120】次いで、この懸濁液中に有機アルミニウムオキシ化合物 (SCIENTIFIC社製メチルアルミノオキサントルエン溶液よりトルエンを除去した後、トルエンに再溶解したもの (A1:1.79グラム原子/リットル) ) 4.87 mlを添加し、さらに室温で35分間撹拌した。

【0121】しかる後、この懸濁液中にビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 (Zr:0.0108グラム原子/リットル) 16.2 mlを加え、30分間撹拌した後、さらに、デカン75 mlを加えエチレンガス (常圧) を連続的に導入しながら30℃で4時間予備重合を行った。その後の操作は実施例1と同様に行い、シリカ1 gに対してジルコニウムを9.3ミリグラム、アルミニウムを150ミリグラムおよびポリエチレンを18 g含有する予備重合触媒を得た。

【重 合】

実施例1の重合において、1-ブテン含量6.9モル%の混合ガスを用い、かつ上記で得られた予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.005ミリグラム原子、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル用い、全圧8 kg/cm<sup>2</sup>-Gの下85℃で1時間重合した以外は、実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が9.8重量%であり、MFRが2.45 g/10分であり、密度が0.910 g/cm<sup>3</sup>であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が109℃であり、デカン可溶成分量が1.5重量%であり、溶解度が0.95 gであり、炭比重が0.37 g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ブテン共重合体147 gを得た。

【0122】

【比較例4】十分に窒素置換した内容積1.5リットル

(13)

特開平4-213309

24

のガラス製オートクレーブにトルエン1リットルを装入し、エチレンと1-ブテンおよび水素の混合ガス (それぞれ285リットル/h、15リットル/h、2リットル/h) を流通させた。系内を70℃に昇温した後、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモルおよび実施例1で調製した予備重合触媒をジルコニウム換算で0.005ミリグラム原子装入し重合を開始した。

【0123】連続的に上記混合ガスを流通させながら、常圧下75℃で20分間重合を行った。重合は生成ポリマーがトルエンに溶解した状態で進行した。重合終了後ポリマー溶液をメタノール中に投入することによりポリマーを析出させた。

【0124】次いで、析出したポリマーを濾過により回収し、80℃で1晩減圧乾燥した。その結果、MFRが1.44 g/10分であり、密度が0.922 g/cm<sup>3</sup>であり、溶解度 (MT) が2.1 gであるエチレン・1-ブテン共重合体33.1 gを得た。

【0125】

【比較例5】十分に窒素置換した内容積1.5リットルのガラス製オートクレーブにトルエン1リットルを装入し、エチレンと1-ブテンおよび水素の混合ガス (それぞれ285リットル/h、15リットル/h、5リットル/h) を流通させた。系内を70℃に昇温した後、実施例1で調製した有機アルミニウムオキシ化合物をアルミニウム原子換算で5.0ミリグラム原子および触媒成分 (I) をジルコニウム原子換算で0.0005ミリグラム原子装入し重合を開始した。

【0126】連続的に上記混合ガスを流通させながら、常圧下75℃で20分間重合を行った。重合は生成ポリマーがトルエンに溶解した状態で進行した。その後の操作は比較例4と同様に行い、MFRが1.08 g/10分であり、密度が0.928 g/cm<sup>3</sup>であり、溶解度 (MT) が2.0 gであるエチレン・1-ブテン共重合体44.1 gを得た。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るエチレン系共重合体 (実施例2で製造されたもの) のDSC (示差走査型熱量計) で測定した吸熱曲線である。

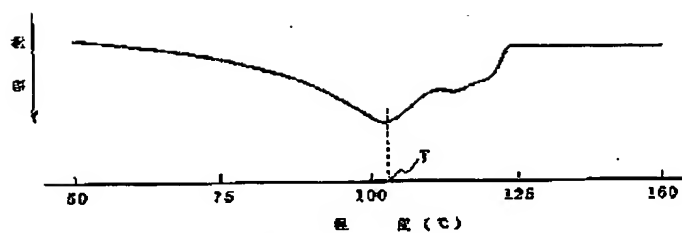
【図2】本発明に係る有機アルミニウムオキシ化合物のIRスペクトルの例である。

【図3】従来公知のベンゼン可溶性の有機アルミニウムオキシ化合物のIRスペクトルの例である。

(14)

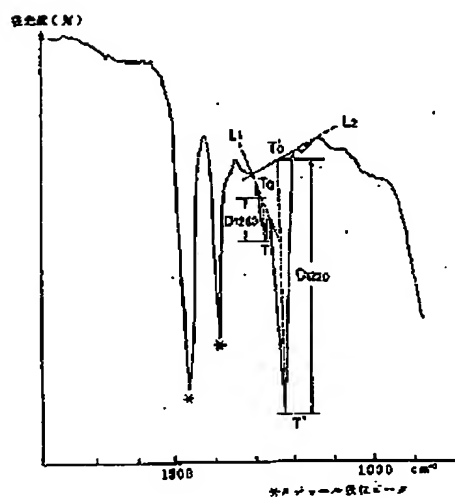
特開平4-213308

【図1】



DSCによる吸熱曲線 (抽出物3)

【図2】



【図3】

